

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-120901

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl.

H01J 9/02  
G09F 9/30

(21)Application number : 09-280304

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 14.10.1997

(72)Inventor : MORITA YOSUKE  
KUDO HISAAKI

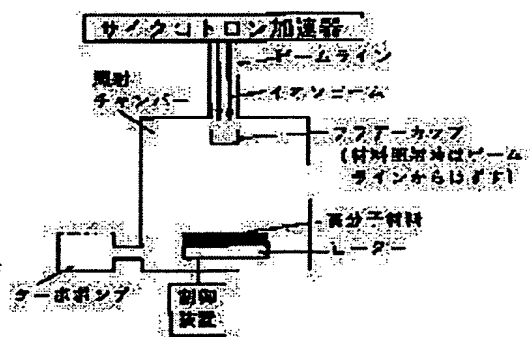
## (54) MANUFACTURE OF FIELD EMISSION TYPE COLD CATHODE MATERIAL BY RADIATION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a cathode material capable of uniformly emitting electrons from a large area with a low voltage by irradiating a polymer material to be radiation crosslinked with a corpuscular beam such as heavy ion to crosslink it, and baking the resulting polymer material after removing the unreacted part to form needle-like projections having a specified dimension on the material surface.

**SOLUTION:** Needle-like projections having a diameter of about 0.01-several tens  $\mu\text{m}$  and a length of 0.5-several hundreds  $\mu\text{m}$  are formed on the surface of a material in 100 piece/ $\text{mm}^2$  or more. A cyclotron or tandem type high energy accelerator is used to emit a corpuscular beam.

A polymer material has a flat form, and it is irradiated in an irradiating chamber having a vacuum degree of  $5 \times 10^{-6}$  Torr or less. After the polymer material is scanned and irradiated with a heavy ion beam of about  $5 \text{ mm} \phi$ ; and a current of 10 nA, it is heated to terminate the crosslinking reaction, and cleaned with a solvent for dissolving the unreacted molecules. The resulting product is dried, put in a baking furnace and heated in an inert gas to form a conductive field emission type cold cathode material.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-120901

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

B

G 0 9 F 9/30

3 6 0

G 0 9 F 9/30

3 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-280304

(22) 出願日 平成9年(1997)10月14日

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72) 発明者 森田 洋右

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 工藤 久明

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

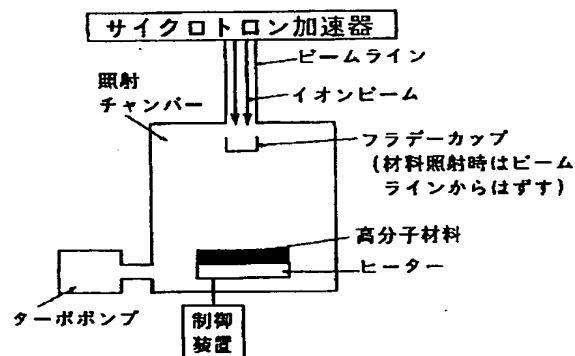
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

(54) 【発明の名称】 放射線による電界放出型冷陰極材料の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 電界放出型冷陰極材料を作製する技術分野に関するものであり、特に、電子表示機器のための電界放出型冷陰極材料を作製する方法に関するものである。

【解決手段】 高分子材料に重イオンなどの粒子線を照射して架橋反応を起こさせ、未反応部分を除去した後、焼成して材料表面に径約0.01 $\mu$ m～数10 $\mu$ m、長さ0.5 $\mu$ m以上～数100 $\mu$ mの針状突起を100個/mm<sup>2</sup>以上の多数有する電界放出型冷陰極材料を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射線架橋する高分子材料に重イオンなどの粒子線を照射して架橋反応を起こさせ、未反応部分を除去した後、焼成して材料表面に径約0.01 $\mu$ m以上～数10 $\mu$ m、長さ0.5 $\mu$ m以上～数100 $\mu$ mの針状突起を100個/mm<sup>2</sup>以上の多数有する電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項2】 放射線架橋する高分子材料が有機あるいは無機系の高分子材料である請求項1に記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項3】 重イオンは材料への線エネルギー付与が大きな炭素イオン以上の重イオンであるクリプトン、キセノンなどの高エネルギー重イオンが使用される請求項1に記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項4】 重イオンの代わりに非常に細く絞った電子線、または陽子線などの軽イオン線のパルス位置を変えて照射する請求項1に記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項5】 粒子線を照射している時、あるいは照射後、材料の架橋反応を促進するためなどに高分子材料の融点以下で加熱する請求項1に記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項6】 溶媒処理や気体処理、または加熱などによって未架橋部分を除去する請求項1に記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項7】 不活性ガスや特定のガス中で焼成することにより、通常、絶縁体である高分子材料を導体化する請求項1に記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

【請求項8】 請求項1により作製した冷陰極材料の表面にニッケル、タングステン等の金属を蒸着した電界放出型冷陰極材料を作製する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界放出型冷陰極材料を作製する技術分野に関するものであり、特に、電子表示機器のための電界放出型冷陰極材料を作製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子表示機器等の電界放出型冷陰極材料を作製する方法としては、シリコンや導電性材料に絶縁膜である酸化シリコンなど積み、エッチングして回転蒸着法を用いてミクロな電界放出型冷陰極電子源を多数アレイ状に並べた電界放出型エミッタアレイを作製する方法、ダイヤモンド微小結晶薄膜の表面の凹凸を利用して電界放出型冷陰極材料とする方法、特殊な印刷法を用いて電界放出型冷陰極を作製する方法などがある。

【0003】しかし、前記電界放出型エミッタアレイを作製する方法はエッチングや回転蒸着法など工程が多く、かつ複雑である。また、この方法により大面積のものは作るのに大きな製造装置を必要とする。また、ダイヤモンド微小結晶薄膜の表面の凹凸を利用して電界放出型冷陰極材料とする方法や特殊な印刷法を用いて電界放出型冷陰極を作る方法によっては、未だ、均一で再現性よく、かつ安定に電子を電界放出する電界放出型冷陰極材料を作製することはできない。以上のことから、均一で再現性よく、かつ安定に電子を電界放出する大面積の電界放出型冷陰極材料の実用的、かつ簡便な作製法は存在していない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、低い電圧で大面積から均一に電子を放出させる新たな電界放出型冷陰極材料を提供することである。本発明者は、従来、主として無機結晶材料や放射線同位元素の作製に用いられていた高エネルギーの重イオンを高分子材料の照射に応用すること、及び、従来、高分子材料の均一な架橋に用いられていた $\gamma$ 線や電子線などを使用する放射線架橋反応を不均一な架橋反応として利用することに着目して本発明を完成させた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の電界放出型冷陰極材料の作製法は、以下の特徴を有するものである。

【0006】(1) 本発明は、放射線架橋する高分子材料に重イオンなどの粒子線を照射して架橋反応を起こさせ、未架橋反応部分を除去した後、焼成して材料表面に径約0.01 $\mu$ m以上～数10 $\mu$ m、長さ0.5 $\mu$ m～数100 $\mu$ mの針状突起を100個/mm<sup>2</sup>以上の多数有する電界放出型冷陰極材料を作製する方法である。

【0007】(2) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、放射線架橋する高分子材料として有機あるいは無機系の高分子材料が使用され、その有機系高分子材料としては、ポリアクリロニリル、ポリスチレン及びその共重合体、ポリ塩化ビニル及びこれと類似な塩素を含んだ直鎖状高分子、ポリエチレン及びその置換体、並びにポリエステル及びポリウレタン系高分子などが使用される。また、その無機系高分子材料としてはシリコン系高分子、リン系高分子などが使用される。

【0008】(3) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、重イオンとして、材料への線エネルギー付与が大きな炭素イオン以上の重イオン、特にクリプトン、キセノンなどの高エネルギー重イオンが使用される。この重イオンの質量や電荷は生成した針状突起の径に関係する。また、この重イオンのエネルギー、すなわち、材料中の飛程は針状突起の長さに関係する。更にまた、重イオンの照射量は材料表面の針状突起の数に関係する。

【0009】(4) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、重イオンの代わりに非常に細く絞った電子線、または陽子線などの軽イオン

線のパルス位置を変えて照射することも可能である。この電子線などのビーム径は生成した針状突起の径に関係する。また、電子線などのエネルギー、すなわち、材料中の飛程は針状突起の長さに関係する。更にまた、電子線パルスなどの照射回数は材料表面の針状突起の数に関係する。

【0010】(5) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、真空中での高分子材料の架橋反応は一般に加熱により促進される。そこで、重イオンなどの粒子線を照射している時、あるいは照射後、材料の架橋反応を促進するためなどに高分子材料を融点以下の温度で加熱することが行われる。

【0011】(6) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、未架橋部分は特定の溶媒に溶解したり、特定の気体に分解され易くなる。そこで、溶媒処理や気体処理、または加熱などによって未架橋部分を除去することが行われる。

【0012】(7) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、不活性ガスや特定のガス中で焼成することにより、通常、絶縁体である高分子材料を導体化することが行われる。

【0013】(8) 上記(1)記載の電界放出型冷陰極材料を作製する方法においては、材料の寿命を延ばすために表面に金属、特にニッケルやタングステン等を蒸着することが行われる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】図1には、本発明の放射線照射による電界放出型冷陰極材料の製造工程が示されている。その製造工程は、高分子材料がサイクロトロン加速器等からの重イオンビームにさらされる工程、照射高分子材料が加熱され、その架橋反応を完結させる工程、架橋反応が完結した高分子材料を有機溶媒で洗浄して未照射部分を除去して突起を形成させる工程、突起が形成された高分子材料を乾燥する工程、および乾燥された高分子材料を不活性ガス中で焼成して炭化することにより電界放出型冷陰極材料を得る工程から構成されている。

【0015】また図2には、高分子材料のイオン照射の状況の一例が示されている。重イオンなどの粒子線を照射する加速器はサイクロトロンやタンデム型の高エネルギー加速器を用いる。高分子材料は板状などとし、真空度 $5 \times 10^{-6}$ トール以下の照射チェンバーに入れて照射する。高分子材料を加熱する場合には、その後ろにカーボンヒーターなどを置いて高分子材料の温度を制御する。

【0016】重イオンビームは約5mmφ、電流は価数にもよるが、10nA程度でスキャンして高分子材料の

大きな面積に照射する。照射後、高分子材料を加熱して架橋反応を終結させる。架橋反応終結後に照射材料中の未反応分子を溶解する溶媒で材料表面を洗浄する。これを乾燥し、焼成炉に入れて不活性ガス中などで加熱し、焼成して導電性の電界放出型冷陰極材料とする。以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【0017】

【実施例1】ポリアクリロニトリルの $2 \times 2 \times 0.1 \text{ cm}^3$ の板に $\text{Kr}^{20+}$ 、520MeVの5mmφのイオンビームを5nAで $5 \times 5 \text{ cm}^2$ にスキャンして照射した。照射後のポリアクリロニトリル板を架橋反応を進めるために100℃程度で加熱した後、ポリアクリロニトリルの溶媒で板の表面を洗浄した。小さな針状の突起が認められるようになったところで洗浄を中止し、乾燥後、焼成炉に入れてアルゴンガス中で焼成して炭化させた。得られた生成物を電界放出型冷陰極材料(カソード)として使用し、図3の構造の装置を作製した。

【0018】この装置を、 $1 \times 10^{-5}$ トール以下の真空中で、引き出し電極としてゲート/カソード間電圧を90V、蛍光体励起発光のためのアノード/カソード加速電圧を600Vで使用した際には、通常300Cd/m<sup>2</sup>、最大1500Cd/m<sup>2</sup>の光強度が得られた。

【0019】図3に示される発光装置においては、ガラス板の下面にアノードを設けて透明電極を構成し、その下面に蛍光体を設置し、一方、別のガラス板の上面に本発明により作製された電界放出型冷陰極材料を設けてカソードを構成し、更に、このカソードに少し離してメッシュ状のゲートを設ける構造としている。かかる装置のゲート/カソード間、およびカソード/アノード間にそれぞれ電圧を付与すると、カソードの陰極材料の突起から発生した電子がアノードの蛍光体に衝突してこれを励起し、この蛍光体から蛍光を発生させる。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明による電界放出型冷陰極材料の製造方法は、特に電子表示装置の電界放出型冷陰極材料の製造方法として極めて新しく、また、大面積、均一な電界型電子放出材料を容易に製造する方法として極めて有用である。

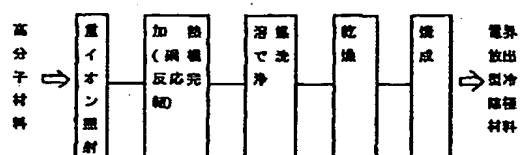
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電界放出型冷陰極材料の製造方法の工程を示す図である。

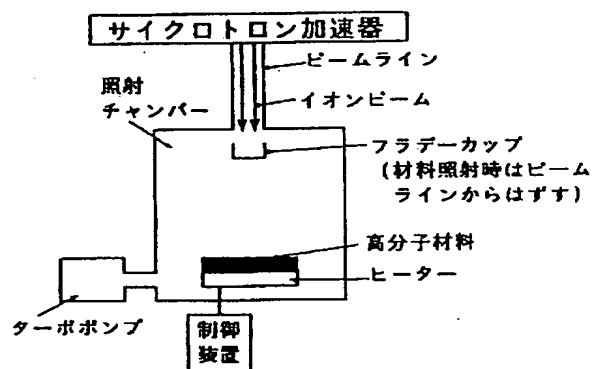
【図2】 本発明の電界放出型冷陰極材料の製造するための、高分子材料の照射状況の一例を示す図である。

【図3】 本発明の電界放出型冷陰極材料を使用した発光装置を示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

